(1) Veröffentlichungsnummer:

0 079 303 A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82810442.2

(5) Int. Cl.³: C 09 B 67/22 C 09 B 67/20

(22) Anmeldetag: 25.10.82

- (30) Prioritāt: 31.10.81 GB 8132859
- Veröffentlichungstag der Anmeldung: 18.05.83 Patentblatt 83/20
- Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB IT LI NL

- 7) Anmelder: CIBA-GEIGY AG
 Patentableilung Postfach
 CH-4002 Basel(CH)
- (7) Erfinder: Hamilton, Alexander 60 Courthill Avenue Cathcart Glasgow Scotland G44 5AB(GB)
- (2) Erfinder: MacLennan, Alexander Hope 218 Glasgow Road Paisley Scotland PA1 3DR(GB)
- (2) Erlinder: Newton, Christopher
 7 Murchison Road Craigends Houston
 Johnstone Renfrewshire Scotland PA6 7JU(GB)
- (6) Stabilisierte deckende Form von C.I. Pigment Gelb 74.
- (5) Eine stabilisierte deckende Form von C.I. Pigment Gelb 74, enthaltend eine Mischung von
 - a) 99,0 bis 80,00 Gew.-% C.I. Pigment Gelb 74 und
 - b) 1,0 bis 20,0 Gew.-% eines verschiedenen Monoazo-Gelbpigmentes auf der Basis von Acetoacetyl-1anisidid.

Diese Pigmentprodukte zeichnen sich durch verbesserte Lagerbeständigkeit aus, wenn sie in Substrate eingearbeitet werden.

EP 0 079 303 A2

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-13620/+

Stabilisierte deckende Form von C.I. Pigment Gelb 74

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Formen von C.I. Pigment Gelb 74, die in Anwendungsystemen stabil sind.

- C.I. Pigment Gelb 74 ist ein kommerziell wichtiges Pigment, das erfolg5 reich in verschiedenen Systemen verwendet wird, z.B. in Dekorationslacken und in Alkyd/Melanin-Formaldehyd-Lacken, in wässerigen Dispersionsfarben und in wässerigen Tinten.
- C.I. Pigment Gelb 74 ist in zwei Formen im Handel erhältlich. Es gibt eine sehr farbstarke, transparente Form und eine weniger farbstarke, opake Form für Anwendungen, wo hohe Lichtechtheit und Deckfähigkeit verlangt werden.

Die transparente Form stellt man her, indem man das Diazoniumsalz von 5-Nitro-2-aminoanisol mit Acetoacetyl-2-anisidid kuppelt, das Gemisch auf 70°C erwärmt und auf einmal filtriert. Die deckende Form dagegen stellt man her, indem man die gleiche Kupplungsreaktion durchführt, nachher aber das Gemisch während einer Stunde siedet, bevor man es filtriert. Man nimmt an, dass der Farbstärkeunterschied (die transparente Form ist ungefähr zweimal farbstärker als die deckende Form) eher auf verschiedenen Kristallgrössen als auf verschiedenen Kristall-

Die opake Form von C.I. Pigment Gelb 74 hat den Nachteil, dass sie beim Lagern im Anwendungsmedium (das auf einem Lösungsmittel oder auf Wasser basieren kann) rasch an Farbstärke verliert. Das kann auf ein Wachstum der Pigmentteilchen zurückzuführen sein. Verschiedene Versuche, dieses Problem zu lösen, scheiterten. Beispielsweise versuchte man es mit Dispergiermitteln oder indem man Ausgangsstoffe varierender Qualität verwendete, um das Pigment herzustellen.

5 In der GB-Patentanmeldung 2,000,172A werden Mischungen von C.I. Pigment Gelb 74 mit dem aus 3-Nitro-4-aminoanisol und Acetoacetyl-2-anisidid abgeleiteten Pigment beschrieben. Diese Mischungen sollen sich jedoch durch eine hohe Farbstärke, einen hohen Glanz und eine sehr gute Transparenz auszeichnen. Aus der GB-Patentanmeldung sind jedoch keine Hinweise auf die deckende Form von C.I. Pigment Gelb 74 oder auf die dieser Form eigenen Lagerbeständigkeitsproblemen zu entnehmen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine neue Form des deckenden C.I. Pigment Gelb 74, wobei die Probleme des Farbstärkeverlustes bei der Lagerung in Anwendungssystemen überwunden werden.

Wenn man nur in opakes C.I. Pigment Gelb 74 eine kleinere Menge eines verschiedenen Monoazo-Gelbpigmentes einverleibt, das aus der gleichen Kupplungskomponente, die man zur Herstellung von C.I. Pigment Gelb 74 braucht, aber aus einem verschiedenen Amin gewonnen wird, so weist das resultierende Pigment überraschenderweise eine stark verbesserte Stabilität in wässerigen und nicht-wässerigen Systemen auf. Dabei entsprechen seine färberischen Eigenschaften mindestens denen, die man bei auf herkömmliche Art hergestellten C.I. Pigment Gelb 74 beobachtet.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung eine stabilisierte decken-25 de Form von C.I. Pigment Gelb 74, enthaltend eine Mischung aus

a) 99,0 bis 80,0, bevorzugt 97,5 bis 92,5 Gew.-Z C.I. Pigment Gelb 74 und

Ô

b) 1,0 bis 20,0, bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-Z eines verschiedenen Monoazo-Gelbpigmentes auf der Basis von Acetoacetyl-2-amisidid.

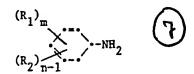
Die erfindungsgemässe stabilisierte deckende Form von C.I. Pigment 5 Gelb 74 wird hergestellt, indem man eine Mischung der oben definierten Komponenten a) und b) bildet.

Die erfindungsgemässen Mischungen können nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise indem man.

- (I) die Komponente a) und b) trocken miteinander vermischt,
- 10 (II) die Pigmentfilterkuchen der Komponenten a) und b) vermischt und anschliessend auf übliche Art trocknet,
 - (III) eine Mischung der jeweiligen Amine diazotiert und auf übliche Art kuppelt, das Kupplungsgemisch zum Sieden erhitzt, filtriert und trocknet,
- (IV) die jeweiligen Amine getrennt diszotiert und die Diazolösungen mischt, bevor man auf übliche Art kuppelt, zum Sieden erhitzt, filtriert und trocknet,
 - (V) die Amine getrennt diazotiert und kuppelt und anschliessend die wässerigen Suspensionen mischt, bevor man zum Sieden erhitzt, filtriert und trocknet,
- 20 (VI) diazotieren und Kuppeln des einen Amins, dann Kuppeln und diazotieren des zweiten Amins in Gegenwart des zuerst entstandenen Pigmentes, und anschliessend zum Sieden erhitzt, filtriert und trocknet.

Die Verfahren (III), (V) und (VI) insbesondere (III), sind bevorzugt.

Zur Herstellung der Komponente b) bevorzugt man ein oder mehrere Amine der Formel



worin m und n ganze Zahlen von 1 bis 3 bedeuten, m + n höchstens 3 bedeutet, R₁ und R₂ nicht-wasserlöslich machende Reste bedeuten, vor5 zugsweise Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, vor allem Methyl oder Aethyl,
Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, Halogen, vor allem Chlor, oder Nitro.

Von besonderem Interesse sind die Amine 4-Nitro-2-aminoanisol, 4-Methyl-2-nitroanilin, 2-Methyl-5-nitroanilin und 3-Nitro-4-aminoanisol.

- 10 Ein besonders bevorzugtes Verfahren besteht darin, 1,0 bis 20,0 Gew.-Z, bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-Z 4-Nitro-2-aminoanisol in 5-Nitro-2-aminoanisol einzuverleiben, die erhaltene Mischung zu diazotieren und auf übliche Art mit Acetoacetyl-2-anisidid zu kuppeln. Das so erhaltene Pigment ist ein Gemisch von zwei Pigmenten.
- 15 Die Eigenschaften der erfindungsgemässen Pigmente können durch übliche Nachbehandlungen verbessert werden. Mögliche Nachbehandlungen sind beispielsweise:
- (I) Zugabe eines wasserlöslichen Farbstoffes, zum Beispiel eines wasserlöslichen Monoazo-Farbstoffes. Dieses Verfahren ist z.B. aus dem US Patent 3,759,733 bekannt, wo ebenfalls die Einverleibungsmethoden im einzelnen beschrieben sind. Der adsorbierte lösliche Farbstoff kann nötigenfalls in einem späteren Stadium unlöslich gemacht werden, indem beispielsweise mit Metallen der Gruppen IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB und VIII des Periodensystems unlösliche Salze gebildet werden.

0

Beispiele von wasserlöslichen Salzen dieses Typs findet man in US 3,759,733. In der Regel gibt man bis zu 25 Gew.-Z, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-Z löslichen Farbstoff zu, bezogen auf die erfindungsgemäss hergestellte Pigmentmischung.

- 5 (II) Nachbehandlung mit einem Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere polare aliphatische Lösungsmittel, die mindestens teilweise mit Wasser mischbar sind, wie beispielsweise C₁-C₄-Alkohole, kurzkettige Monocarboxylate, niedere Alkylketone oder kurzkettige Alkoxyalkanole oder Glykole. Die Lösungsmittelnachbehandlung von Pigmenten ist im einzelnen in US 3,532,030 beschrieben.
 - (III) Wärmenachbehandlung der erfindungsgemässen Pigmente unter sauren, basischen oder neutralen Bedingungen.
- (IV) Nachbehandlung der erfindungsgemässen Pigmente mit langkettigen
 Alkoholen, Estern, Aminen oder Amiden, oder mit nicht-ionischen, ka15 tionischen oder anionischen oberflächenaktiven Mitteln, und mit Kolophoniumharzen. Beispiele solcher Additive sind in GB 1,486,117 oder
 in GB 1,589,159 beschrieben, beispielsweise Carbonsäureester und
 Amide, wie Glycerintristearat, Dicyclohexylphthalat und Xylamide,
 Harze, wie Kohlenwasserstoffharze und wasserunlösliche Fettalkohole,
 20 wie Cetylalkohol auch Kolophoniumharze verschiedener Typen, inklusiv der chemisch modifizierten Formen, können verwendet werden.
 - (V) Umwandlung in staubfreie, freifliessende kugelförmige Produkte (vgl. VGB 1,589,159).
- (VI) Umwandlung in staubfreie, freifliessende Granulate (vgl. 25 GB 2,009,204 und GB 2,036,057).

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich im Vergleich zum gewöhnlichen opaken C.I. Pigment Gelb 74 durch ihre verbesserte Lagerstabilität aus, wenn sie ins Anwendungsmedium eingearbeitet werden.

Die Pigmente können als trockenes Pulver isoliert und dann in eine 5 wässerige Paste übergeführt werden. Demnach betrifft ein weiterer Erfindungsgegenstand eine wässerige Pigmentpaste, enthaltend das stabilisierte Pigmentgemisch aus den Komponentan a) und b) zusammen mit einem oder mehreren der üblichen Hilfsstoffe für Pigmentpasten, besonders mit Dispergierungsmitteln, und Wasser.

- 10 Die wässerigen Pigmentpasten können durch Mahlen, z.B. in einer Kugelmühle, des erfindungsgemässen Pigmentes in Wasser und Mahlweise in Gegenwart von Hilfsmitteln, wie z.B. nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln (wie äthoxyliertes Nonylphenol), Aethylenglykol und einem Biocid hergestellt werden.
- 15 Die erfindungsgemässen wässerigen Pigmentpasten eignen sich als stabile Farbstoffe für die Pigmentierung von wässerigen Farben, insbesondere von wässerigen Oberflächenüberzügen, wie Dispersionsfarben.

Wenn nicht anders vermerkt, bedeuten in den folgenden Beispielen Teile Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

- 20 Beispiel 1: 9,1 Teile 5-Nitro-2-aminoanisol und 0,234 Teile 4-Nitro-2-aminoanisol werden in 13,5 Teile Chlorwasserstoffsäure enthaltendes

 Wasser aufgeschlämmt. Man diazotiert das Gemisch mit 3,86 Teilen Natriumnitrit in 4,5 Teilen Wasser, während man während der Diazotierung die Reaktionstemperatur bei 0°C hält. Dann wird das Ganze filtriert,

 25 und das Filtrat wird auf 120 Teile bei 0°C ergänzt.
 - 12,10 Teile Acetoacetyl-2-anisidid werden in 125 Teilen 2,43 Teile
 Natriumhydroxyd enthaltendes Wasser gelöst. Das Aceto-acetyl-2-anisidid wird wieder ausgefällt indem man innert 10 Minuten 3,68 Teile

80%-ige Essigsäure in 35,5 Teilen Wasser zugibt. Dann gibt man 5,92 Teile Natriumacetat zu und stellt den pH-Wert der Lösung auf 6,5 ein. Das Endvolumen der Kupplungskomponenten wird auf 225 Teile bei 15°C ergänzt.

5 Die Kupplung erfolgt dann innerhalb von 1 Stunde, wobei man sicherstellt, dass die Diazokomponente nie Ueberschuss vorliegt. Am Schluss
beträgt der pH-Wert ungefähr 4,3. Wenn die Kupplung beendet ist, erwärmt man das Reaktionsgemisch zum Siedepunkt und hält diese Temperatur während einer Stunde. Man kühlt dann auf 70°C ab, filtriert das
10 Pigment, wäscht es chloridfrei und trocknet den Filterkuchen bei 70°C.
Man erhält die stabilisierte deckende Form von C.I. Pigment Gelb 74.

Beispiel 2: 8,85 Teile 5-Nitro-2-amino-anisol und 0,468 Teile 4-Nitro-2-amino-anisol werden in 13,15 Teile Chlorwasserstoffsäure enthaltendes Wasser aufgeschlämmt. Man diazotiert das Gemisch mit 3,86 Teilen Natriumnitrit in 4,5 Teilen Wasser, während man die Reaktionstemperatur bei 0°C hält. Dann wird filtriert und das Filtrat wird auf 120 Teile ergänzt.

12,10 Teile Acetoacetyl-2-anisidid werden in 125 Teilen 2,43 Teile Natriumhydroxid enthaltendem Wasser gelöst. Das Acetoacetyl-2-anisidid wird wieder ausgefällt, indem man 3,68 Teile 80%-ige Essigsäure in 35,5 Teilen Wasser zugibt. Man fügt 5,92 Teile Natriumacetat hinzu und stellt den pH-Wert der Lösung auf 6,5 ein. Das Endvolumen der Kupplungskomponente ergänzt man auf 225 Teile bei 15°C.

Die Kupplung erfolgt dann innerhalb von 1 Stunde, wobei man sicher
25 stellt, dass die Diazokomponente nie im Ueberschuss vorliegt. Am

Schluss beträgt der pH-Wert 4,3. Nach beendeter Kupplung erhitzt man

zum Siedepunkt und hält diese Temperatur während 1 Stunde. Man kühlt

auf 70°C ab und gibt 30 Minuten vor dem Filtrieren 0,43 Teile eines

Nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels zu (mit 6 Mol Aethylenoxid

30 kondensiertes Nonylphenol). Man rührt das Reaktionsgemisch während

30 Minuten, filtriert das Pigment ab und wäscht es chloridfrei. Nach dem Trocknen des Filterkuchens bei 70°C erhält man die stabilisierte deckende Form vor C.I. Pigment Gelb 74, das leicht in wässerige Medien eingearbeitet werden kann.

5 Beispiel 3: 435 Teile nach Beispiel 1 oder 2 erhaltenes Pigmentpulver werden in 378 Teile Wasser aufgeschlämmt, das 100 Teile Monoäthylenglykol und 87 Teile eines nichtionischen oberflächenaktiven Mittels enthält. Die Aufschlämmung wird dann vordispergiert, indem man sie während 10 Minuten in einem Hochgeschwindigkeitshomogenisator rührt.

10 Der pH-Wert wird auf 8-9 eingestellt, nötigenfalls durch Zugabe von 100%-iger wässeriger Natronlauge. Die vollständige Dispergierung erfolgt dann auf übliche Art. Die erhaltene Paste wird in eine Dispersionsfarbe eingearbeitet. Ein Vergleich mit einem nach gleichem Verfahren, mit gleichen Additiven aber mit einer konventionellen opaken

15 Form von C.1. Pigment Gelb 74 hergestellten Paste zeigt keine wesentlichen koloristischen Unterschiede. Wenn man jedoch nach einer beschleunigten Lagerung während 48 Stunden bei 40°C die beiden Pasten nochmals in einer Dispersionsfarbe prüft, so hat die auf einer konventionellen opaken Form von C.I. Pigment Gelb 74 basierenden Paste

20 20% Farbstärke verloren gegenüber der Paste mit der stabilisierten Form gemäss Beispiel 1 oder 2.

Beispiel 4: Man stellt auf übliche Art die Diazolösung (1) aus 97,5 Teilen 5-Nitro-2-aminoanisol her und ergänzt auf 1300 Teile bei 0°C. Getrennt davon stellt man die Diazolösung (2) her aus 2,5 Teilen 4-25 Nitro-2-aminoanisol und ergänzt auf 50 Teile bei 0°C.

Man stellt eine Aufschlämmung einer Kupplungskomponente her, indem (3) man 127 Teile Acetoacetyl-2-anisidid und 26 Teile Natriumhydroxid in 1000 Teilen Wasser löst und diese Lösung zu einer gerührten Lösung aus 49 Teilen 80%-iger Essigsäure in 400 Teilen Wasser zuflies-30 sen lässt. Man fügt 65 Teile Natriumacetat-Isihydrat hinzu, stellt den pH-Wert auf 6,0 und die Temperatur auf 15°C ein. Man ergänzt

die Aufschlämmung auf 2400 Teile. Die Diazolösungen (1) und (2) werden vermischt und dann innerhalb von ungefähr 1 Stunde zur Kupplungskomponente gegeben. Am Schluss beträgt der pH-Wert ca. 4,3. Die Pigmentsuspension wird innerhalb 30 Minuten mit Dampf auf 95-100°C erwärmt und während 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Man kühlt auf 70°C und filtriert das Pigment ab, wäscht es von wasserlöslichen Salzen frei und trocknet es bei 70°C. Das Produkt ist die deckende Form von C.I. Pigment Gelb 74, das eine ausnehmend stabile Farbstärke zeigt, wenn es in Farbsysteme eingearbeitet wird.

Beispiel 5: Man geht wie in Beispiel 4 vor, ausser dass die Diazolösungen (1) und (2) vor der Kupplung nicht vermischt werden. Statt
dessen lässt man zuerst die Diazolösung (1) innerhalb von ungefähr
1 Stunde, dann die Diazolösung (2) in ca. 5-10 Minuten zur Suspension der Kupplungskomponente zufliessen. Das resultierende gelbe
Pigment zeigt die gleiche verbesserte Farbstärkenstabilität wie
das Produkt aus Beispiel 4.

Beispiel 6: Man geht wie in Beispiel 4 vor, ausser dass die Diazolösungen (1) und (2) vor der Kupplung nicht vermischt werden. Statt dessen lässt man zuerst die Diazolösung (2) innerhalb von 5 bis 10 Minuten, darauf die Diazolösung (1) innerhalb von ungefähr einer Stunde zur Suspension der Kupplungskomponente zufliessen. Das resultierende gelbe Pigment zeigt die gleiche Farbstärkenstabilität wie das Produkt aus Beispiel 4.

Beispiel 7: 41,95 Teile 5-Nitro-2-amino-anisol und 2,0 Teile 4-Methyl25 2-nitro-anilin werden mit 61,0 Teilen 35,5%-iger Salzsäure und 75
Teilen Wasser zu einer homogenen Paste vermischt. Man diazotiert bei
0°C durch Zugabe einer Lösung aus 18,25 Teilen Natriumnitrit in
40 Teilen Wasser. Nach beendeter Reaktion klärt man die Diazolösung
durch Zugabe von Aktivkohle und Filtration.

Man stellt eine Suspension der Kupplungskomponente her, indem man 56,2 Teile Aceto-acetyl-2-anisidid und 11,4 Teile Natriumhydroxid in 600 Teilen Wasser löst und dann diese Lösung innerhalb 10 Minucen in eine gerührte Lösung von 17,2 Teilen Eisessigsäure in 150 Teilen 5 Wasser zufliessen lässt. Man fügt dann 28,0 Teile Natriumacetat-trihydrat hinzu und ergänzt auf 1000 Teile bei 15°C und Wasser und/oder Eis.

Innerhalb vor ungefähr 1 Stunde gibt man die Diazolösung unter Rühren zur Kupplungskomponente. Nach der Kupplung liegt der pH-Wert bei 4,3. Die gelbe Pigmentsuspension wird innerhalb 30 Minuten auf 95-100°C erwärmt und während 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Man filtriert das Pigment ab, wäscht es von wasserlöslichen Verunreinigungen frei und trocknet es bei 70°C.

Wenn man dieses Produkt in ein Dispersionsfarbensystem einarbeitet,

zeigt es bei der Lagerung eine bessere Beibehaltung der Farbstärke
als ein Produkt, das nach dem gleichen Verfahren aber ohne 4-Methyl2-nitroanilin hergestellt wurde.



Beispiel 8: Man verfährt wie in Beispiel 7, ausser dass man 2,0
Teile 2-Methyl-5-nitroanilin verwendet anstelle von 2,0 Teilen 4Methyl-2-nitroanilin. Wenn man dieses Produkt in ein Dispersionsfarbensystem einarbeitet, zeigt es eine verbesserte Beibehaltung der
Farbstärke als ein gewöhnliches C.I. Pigment Gelb 74.

Patentansprüche

- 1. Eine stabilisierte deckende Form von C.I. Pigment Gelb 74, enthaltend eine Mischung von
 - a) 99,0 bis 80,0 Gew.-% C.I. Pigment Gelb 74 und
- 5 b) 1,0 bis 20,0 Gew.-7 eines verschiedenen Monoazo-Gelbpigmentes auf der Basis von Acetoacetyl-2-anisidid.
 - 2. Ein stabilisiertes Pigment gemäss Anspruch 1, worin der Anteil an Komponente a) 97,5 bis 92,5 Gew.-Z und der Anteil an Komponente b) 2,5 bis 7,5 Gew.-Z betragen.
- 3. Ein stabilisiertes Pigment gemäss Anspruch 1, enthaltend eine Komponente b) die von einem oder mehreren Aminen der Formel



abgeleitet wird, worin m und n Zahlen von 1 bis 3 bedeuten, m + n höchstens 3 ist, R_1 und R_2 nicht-wasserlöslich machende Reste bedeuten.

- 4. Ein stabilisiertes Pigment gemäss Anspruch 1 und 3, enthaltend eine Komponente b), die aus Aminen der Formel (I) abgeleitet wird, worin R Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 6 C-Atomen, Ealegen poer Nico bedeutet.
- 5. Ein stabilisiertes Pigment gemäss Anspruch 1, enthaltend eine Komponente b), die von 4-Nitro-2-aminoanisol, 4-Methyl-2-nitro-anilin,
 2-Methyl-5-nitroanilin und/oder 2-Nitro-4-aminoanisol abgeleitet ist.







F7

- 6. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten deckenden Form von C.I. Pigment Gelb 74 gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung der Komponenten a) und b) bildet.
- 7. Eine wässerige Pigmentpaste enthaltend die stabilisierte deckende Form von C.I. Pigment Gelb 74 gemäss Anspruch 1, ein oder mehrere Hilfsstoffe für Pigmentpasten und Wasser.

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

82 81 0442

		GIGE DOKUMENTE			
Kategorie		ents mit Angabe, sowelt erforderlich. Bgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)	
X	FR-A-2 394 584 * Seite 1, Z Seite 4, Jeile	eilen 3-20, 36-37	1,3,4	C 09 B 67/2 C 09 B 67/2	
Y	FR-A-2 226 440 * Seite 1, Zeile	 (BAYER) en 1-18 *	1	,	
Y	CH-A- 247 985 * Seite 1, Zeile		1		
•		1			
		•			
		e de la companya de La companya de la co		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)	
				•	
.	·			C 09 B	
1				•	
	x %				
		4			
	•				
				·	
	·	•			
		•			
	·				
	······································				
Der v		de für alle Patentansprüche erstellt.		Pritter	
Recherchenon Absorben HAAG		Abschlußdatum der Recherch 14-04-1983	DAUKS	DAUKSCH H.J.	

EPA Form 1503 03 82

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
 Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
 A: technologischer Hintergrund
 O: nichtschriftliche Offenbarung
 P: Zwischenliteratur
 T: der Erlindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument